(1)

21)

Offenlegungsschrift

24 42 239

P 24 42 239.7-42

2 Anmeldetag: 4. 9.74 43) Offenlegungstag: 13. 3.75 Unionspriorität: 30 **39 39 39** 5. 9.73 Japan 100547-73 17. 1.74 Japan 8358-74 21. 1.74 Japan 9450-74 23. 1.74 Japan 10554-74 23. 1.74 Japan 10555-74 **(54)** Bezeichnung: Aminonitrile, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Fungizide 71) Anmelder: Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka (Japan) (4) Vertreter: Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München Erfinder: 1 Kirino, Osamu; Oishi, Tadashi; Kameda, Nobuyuki; Takarazuka; Kato, Toshiro, Amagasaki; Fujinami, Akira, Ashiya; Itooka, Eiyoshi, Takarazuka; Hyogo; Ozaki, Toshiaki, Toyonaka,

Aktenzeichen:

Int. Cl. 2:

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

Osaka (Japan)

8 MONCHEN 86, SIEBFRISTPASSE 4 PHONE: 47 4L 75 CABLE ACORESS: BENZOLPATE: IT MONCHEN TELEX 6-29453 VOPAT D

2442239

u.Z.: K 994 (Vo/ko)

4. September 1974

Case: S-1-128 897 C (F-12 710)

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

Osaka, Japan

" Aminonitrile, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Fungizide "

Priorität: 5. September 1973, Japan, Nr. 100 547/73

17. Januar 1974, Japan, Nr. 8 358/74

21. Januar 1974, Japan, Nr. 9 450/74

23. Januar 1974, Japan, Nr. 10 554/74

23. Januar 1974, Japan, Nr. 10 555/74

Die Erfindung betrifft den in den Ansprüchen gekennzeichneten Gegenstand.

Spezielle Beispiele für Verbindungen der Erfindung sind in Tabelle I zusammengefaßt. Die Erfindung umfaßt auch die verschiedenen Stereoisomeren und optischen Isomeren.

Tabelle I

Verbindung Nr.	Formel	Eigen	schaften
1.	CH ₂ =CHCH ₂ -NH-CH ₂ -CN	Kp. ₂₀	75-76°C
		$n_D^{25.0}$	1.4489
2	CH ₂ =CH-CH ₂ -NH-CH-CN	Кр.24	78-79°C
	CH ₃	n _D ^{21.5}	1.4432
3	CH ₃	Kp. ₁₈	77-79°C
	CH ₂ =CH-CH ₂ -NH-C-CN CH ₃	n _D ^{21.5}	1.4410
4	CH ₂ =CH-CH ₂ -NH-CH-CN	кр. 21	79-80°C
	CH ₂ CH ₃	n _D 22.5	1.4407
5	CH 3-CH=CH-CH2-NH-CH-CN	Kp.20	82-83°C
	СН э	n _D ^{22.5}	1.4395
6	CH 3 CHNHCH 2 CN CH 3	n_D^{23}	1.4267
7	CH 3 CH 2 CHNHCH 2 CN CH 3	n _D ²⁵	1.4319
8	CH 3 CH 3-C-NHCH 2 CN	n _D ²⁵	1.4302
9	CH ₃ CH ₂ CHNHCHCN CH ₃ CH ₃ CH ₃	n _D ^{23.5}	1.4293

Verbindun	œ.		244223
Nr.	Formel	Eigens	chaften
10	CH 3CH 2CH 2CHNHCHCN CH 3 CH 3	n _D ²³	1.4248
11	CH 3 CH 3CH 2CHNHC-CN CH 3 CH 3	n_D^{23}	1.4221
12	CH 3CH 2CHNHCHCN	n _D ²³	1.4321
13	CH 3 CHNHCHCN CH 3 CH 3	n_D^{23}	1.4258
14	n-C _{10H21NH-CH-CN} CH ₃	n _D ²⁷	1.4452
15	n-C ₁₂ H ₂₅ NH-CH-CN CH ₃	n _D 26.5	1.4480
16	CH ₃ n-C ₁₂ H ₂₅ NH-C-CN	n _D 28.0	1.4488
17	CH 3 n-C 1 2H 2 5NH-CH-CN CH 2 CH 3	n _D ^{23.0}	1.4495
18	n-C ₁₂ H ₂₅ NH-CH-CN CH ₂ CH ₂ CH ₃	$n_{D}^{23.0}$	1.4508
19	n-C _{12H25NII-CH-CN} CH ₂ CH ₃	n _D 23.0	1.4492
20	n-C14H29NH-CH2-CN	F.	53.0-54.5°C

Verbindung		·	£ 7 7 £ £ 5 5
Nr.	Forme1	Eigensc	haften
21	n-C ₁ 4H ₂ 9NH-CH-CN CH ₃	F .	33.5-34.5°C
22	n-C _{18H₃₇NH-CH-CN CH₃}	F • ·	40.0-42.0°C
23	ClCH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2C	n _D ^{22.5}	1.4952
24	ClcH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH3 CH2CH2CH2CH3	n _D ^{23.0}	1.4926
25	CLCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂ CHCN O	n _D 25.5	1.4882
26	Ch2CH=CH2 Ch2CH2CH2CN CH3 II O CCN CH3	n ^{26.0}	1.4915
27	CLCH ₂ CH ₂	n _D 23.0	1.4932
28	C ₂ H ₅ CN CH ₂ CH=CH ₂ CH ₂ CN O	n _D 20.5	1.4722
29	n-C ₃ H ₇ CN CH ₂ CH=CH ₂ CH ₂ CN O	n _D ^{22.0}	1.4690

Verbindung Nr.	Forme1	Eigenschaf	ten
		` .	
30	$ \begin{array}{c c} CH_3 \\ CH_3 CCN \\ CH_2 CH_2 CN \\ CH_2 CN \end{array} $ $ \begin{array}{c c} CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3$	n _D ²⁴ .7	1.4709
31	n-C ₅ H ₁₁ CN CH ₂ CH=CH ₂ CH ₂ CN O	n _D 28.0	1.4662
32	$n-C_{11}H_{23}CN$ $CH_{2}CH=CH_{2}$ $CH_{2}CN$ $CH_{2}CN$	n ^{27.5}	1.4670
33	$n-C_{17}H_{35}CN = CH_{2}CH=CH_{2}$ $CH_{2}CH=CH_{2}$ $CH_{2}CN$ O	F .	54.5-55.0°C
34	CH ₃ CH ₂ CHCN CH ₂ CH=CH ₂ CH ₂ CHCN CH ₂ CHCN CH ₂ CH	n _D ^{24.5}	1.4872
35	CRCH2CH2CN CH2CH2CH2CN CH2CN	n _D ^{22.5}	1.4978
36	CR CH ₂ CH=CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂ CH ₂ CN	n _D 22.5	1.4915
37	n-C ₇ H ₁₅ CN CH ₂ CH=CH ₂ CH ₂ CN	n _D 27.5	1.4669
	0	Kp.0.28	131-138.5°C
38	n-C15H31CN CH2CH=CH2 CH2CH=CH2 CH2CN	F.	50.0-51.0°C

Verbindung	•		2442233
Nr.	Formel -	Eigensch	aften
39	CH ₂ CH=CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂ CH ₂ CN	$n_D^{27.0}$	1.4889
•	ce o	p.0.1	5 112-116°C
40	Cl CH ₂ CH=CH ₂ CH ₂ CCH=CH ₂	$n_{\mathrm{D}}^{27.5}$	1.4892
	CH ₃ C-CN CH ₂ CH=CH ₂ CH ₂ CCH CH ₂ CN CH ₂ CN	Kp.0.15	80-82°C
41	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHCN CH ₂ CH=CH ₂ CH ₂ CH CH ₂ CH	n _D ^{27.5}	1.4972
•	DI.	Kp.0.12	108-109°C
42 :	BrCH ₂ CH ₂ CN CH ₂ CH=CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	n _D 27.0	1.5140
	Ö	Kp.0.12	123-126°C
43	CH ₂ CH=CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂ CH ₂ CN	n _D 27.0	1.5434
44	CL CH ₂ CH=CH ₂ CH ₂ CN	n _D ^{23.5}	1.5532
45 .	C1-CN CH2CH=CH2 CH2CH2CN	F.	82.0-83.0°C
46	CL	F.	64.0-64.5°C
•	C1-CN CH2CH=CH2 CH2CN O		

Verbindung
Nr.
47

Formel

Eigenschaften

CR CH 2 CH = CH 2

CH 2 CH = CH 2

CH 2 CN

. .

1.5621

CH₂CH₂CH=CH₂CH₂CH₂CN

 $n_{\rm D}^{24.5}$

1.5332

CH 3-CH $_{2}$ CH $_{2}$ CH $_{2}$ CH $_{2}$ CH $_{2}$ CH $_{2}$ CN

 $n_{\rm D}^{23.5}$

1.5409

CH₃ CH-CH₂ CH₂ CH

 $n_D^{24.0}$

1.5340

CH₃O-CN CH₂CH=CH₂
CH₂CN
CH₂CN

F.

66.0-66.5°C

 $NO_2 - CN - CH_2 CH = CH$ $O CH_2 CH = CH$ $O CH_2 CH$

F.

58.5-59.0°C

53

 $\begin{array}{c|c}
C & \\
C$

 $n_{\rm D}^{23.5}$

1.5692

C=CH-CH2NHCH2CN

 $n_{\rm D}^{24.0}$

1.4823

Verbindung Nr.	F rmel	Eigenscha	ften
55	O $C(CH_2)_2CH_2CL$ $C=CH-CH_2-N-CH_2-CN$	n _D 26.0	1.4975
56	HC≡C-CH ₂ -NH-CH ₂ CN	$n_{\mathrm{D}}^{26.0}$	1.4648
57	O $C(CH_2)_2CH_2CL$ $CC-CH_2-N-CH_2-CN$	n _D ^{27.5}	1.4988

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird 1 Mol der Carbonylverbindung der allgemeinen Formel III zunächst in einem Lösungsmittel, wie Wasser, einem Alkohol, Äthylacetat, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid oder Ligroin gelöst. Wasser wird als Lösungsmittel bevorzugt. Sodann werden 1,2 Mol des Amins der allgemeinen Formel II, gegebenenfalls in Gegenwart von Natriumhydrogensulfit, und unter Kühlung oder Erwärmen in die Lösung unter Rühren eingetragen. Sodann wird eine wäßrige Lösung von 1 Mol Kaliumcyanit unter Rühren zugesetzt. Nach beendeter Umsetzung wird das Reaktionsgemisch stehen gelassen. Das entstandene Aminonitril der allgemeinen Formel VI scheidet sich in reiner Form und hoher Ausbeute als Öl ab. Dieses Öl wird abgetrennt und getrocknet, und es kann durch Destillation unter vermindertem Druck witer gereinigt werden. Zur Herstel-

lung der Aminonitrile der allgemeinen Formel I, in der R1 einen Acylrest bedeutet, wird 0,1 Mol des entstandenen Aminonitrils der allgemeinen Formel VI mit 0,11 Mol eines tertiären Amins in einem inerten Lösungsmittel versetzt. Spezielle Beispiele für verwendbare tertiäre Amine sind Triäthylamin, Pyridin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diäthylanilin und N-Methylmorpholin. Triäthylamin ist bevorzugt. Spezielle Beispiele für verwendbare Lösungsmittel sind Benzol, Toluol, Diäthyläther, Diisopropyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton, Methylisobutylketon und Äthylacetat. Toluol ist bevorzugt. In das Gemisch wird das Säurechlorid der allgemeinen Formel V unter Rühren und bei einer Temperatur von etwa O^OC bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels eingetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch einige Zeit gerührt. Hierauf wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, nacheinander mit Wasser, einer verdünnten wäßrig-alkalischen Lösung und einer verdünnten wäßrigmineralsauren Lösung gewaschen, über einem Trocknungsmittel, wie Calciumchlorid, Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat, getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert. Es wird das entsprechende N-Acylglycinonitril der allgemeinen Formel I in hoher Ausbeute erhalten.

Spezielle Beispiele für verfahrensgemäß eingesetzte Carbonylverbindungen der allgemeinen Formel III sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Aceton, Methyläthylket n,
Methylpropylketon, Methylisopropylketon, Diäthylketon, Äthylpropylketon, Äthylisopropylketon, Methylbutylket n, Äthylbutyl-

keton, Propylbutylketon und Isopropylbutylketon.

Spezielle Beispiele für verfahrensgemäß eingesetzte Amine sind nachstehend aufgeführt:

C ₁₂ H ₂₅ NH ₂ C ₁₄ H ₂₉ NH ₂ C ₁₆ H ₃₃ NH ₂ C ₁₆ H ₃₇ NH ₂	(#1)
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂			•
	•	, tt)
C ₁₈ H ₃₇ NH ₂	(Ħ	.)
	(11)
CH ₂ =CH-CH ₂	-NH ₂	•	•
C2(H)C=CH-	CH ₂ -NH ₂		•
CH ₂ =C-CH ₂ -I CH ₃ -CH=CH-C	•		
CH : CH2=C-CH2-)	•	•	
CACH 2-CH=CI	H-CH2-NH2		
CaHanha (.	versweigt	.)	
C.H.NH2 (. 11)	
CaH11NH1 (Ħ)	
CoHasNHa (Ħ)	
CaHarNHa ()	
CHEC-CH ₂ -Ni	Ia		
CHEC-CH2-NI CH3-CEC-CH2			

509811/1197

Spezielle Beispiele für verwendbare Hydrogensulfite sind Natrium- und Kaliumhydrogensulfit. Spezielle Beispiele für verwendbare Cyanide sind Natrium- und Kaliumcyanit.

Spezielle Beispiele für verwendbare Säurechloride der allgemeinen Formel V sind nachstehend aufgeführt:

C ₂ H ₅ COC L			
C 3H 7COCL	(unverzweigt	oder	verzweigt)
C 4H 9COCL	(ŧŧ)
C5H11COCL	(#1)
C ₆ H ₁₃ COCL	(11	•
C8H17COCL	(. 11)
C ₁₀ H ₂₁ COCL	(11)
C ₁₄ H ₂₉ COCL	(Ħ)
C ₁₆ H ₃₃ COCL	(ŧı)
Cl-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2	COCL		•
Br-CH ₂ -CH ₂ -C	COCL		
CH ₃ -CHBr-CO	CL		
CH 3-C(Br2)-	COCL		٠
CL-CH2-CHCL	-COCL		
Cl-CH2-CH2-	CH ₂ -COCL		
CH 3-CHCL-CH	2-COCL		.
CH ₃ -CH ₂ -CHC	e-coce		•
Br-CH ₂ -CH ₂ -	CH2-COCL		
CH ₃ -CH ₂ -CHB	r-COCL		
Cl ₂ CH-CH ₂ -C	H ₂ -COCL		-
ClCH2-CH2-C	H ₂ -CH ₂ -COCL		
ClCH2-(CH2)	10-COCL		

509811/1197

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind wertvolle landwirtschaftliche Chemikalien mit breiter und starker fungizider Wirkung. Diese Wirkung ist überraschend, weil homologe Verbindungen, wie sie in Helv. Chim. Acta, Bd. 44 (1961), S. 1237, US-PSen 3 174 975 und 3 202 674 und Monatsh., Bd. 93 (1962), S. 469, beschrieben sind, diese Wirkung nicht besitzen.

Sofern in den Verbindungen der allgemeinen Formel I der Rest

R₅ eine Halogenmethylgruppe bedeutet, haben diese Verbindungen eine starke herbizide Wirkung. Wenn jedoch dr Rest R₅ einen Halogenalkylrest bedeutet, in welchem der Alkylrest 2 oder mehr Kohlenstoffatome enthält, verschwindet die herbizide Wirkung vollständig, und die Verbindungen weisen eine starke fungizide Wirkung auf. Dieser Befund ist überraschend.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können zur Bekämpfung der verschiedensten pathogenen Pflanzenpilze eingesetzt werden. Beispiele für diese pathogenen Pilze sind Fusarium oxysporum f. lycopersici, den Erreger der Welkekrankheit der Tomaten, Fusarium oxysporum f. raphani, den Erreger des Vergilbens von japanischem Rettich, Fusarium oxysporum f. cucumerinum, den Erreger der Welkekrankheit von Gurken, Verticillium albo-atrum, den Erreger der Verticilliumwelke bei Auberginen, Fusarium oxysporum, den Erreger des Vergilbens von Erdbeeren, Fusarium oxysporum f. vasinfectum, den Erreger der Welkekrankheit bei Baumwolle, Pythium spp., die Erreger des Wurzelbrandes bei Gemüsepflanzen, Corticium rolfsii, Rhizoctonia solani, den Erreger des Wurzelbrandes bei Gemüsepflanzen und Baumwolle, und Helicobasidium mompa, den Erreger einer Wurzelkrankheit bei Süßkartoffeln. Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind nicht nur gute Bodenfunigizide, sondern auch wertvolle Blattfungizide, beispielsweise zur Bekampfung von Piricularia oryzae, den Erreger der Blattfleckenkrankheit von Reis, Cochliobolus miyabeanus, ein Pilz, der ebenfalls Reis befällt, Pellicularia sasakii, den Erreger der Reisblattscheidenfäule, Kanthomonas ryza, H lminthosporium sigmoideum, Gibberella fujikuroi, Puccinia spp., Ustilago spp.,

Sphaerotheca fuliginea und Erysiphe graminis, die Erreger von Mehltau b i Gemüsepflanzen und Getreide, Pseudoperonospora spp. und Plasmopana spp., Phytophthora infestans, den Erreger der Kraut- und Knollenfäule der Kartoffeln und der Braunfaule von Tomaten, Colletotrichum spp. und Gloeosporium spp., den Erreger der Anthracnose bei Gemüsepflanzen und Obstbäumen, Sclerotinia spp., Botrytis spp., den Erreger der Grauschimmelfäule bei Gemüsepflanzen, Erdbeeren und Weintrauben, Sclerotinia cinerea, den Erreger der Moniliafruchtfäule bei Pfirsichen, Glomerella cingulata, den Erreger der Blattfallkrankheit bei Weintrauben, Phakopsora ampelopsidis, Alternaria kikuchiana, den Erreger der Schwarzfleckenkrankheit an Birnen, Alternaria mali, den Erreger der Blattfleckenkrankheit bei Äpfeln. Venturia inaequalis, den Erreger des Apfelschorfs, Sclerotinia mali, den Erreger von Blütenmehltau bei Äpfeln und Elsinoe fawcetti, den Erreger von Schorf bei Zitrusbäumen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I zeigen auch eine starke antimikrobielle Aktivität gegenüber anderen Mikroorganismen als pathogenen Pflanzenpilzen. Die Verbindungen der Erfindung können daher auch Holz-, Bambus-, Faser- und Papier- produkten einverleibt werden. Ferner können die Verbindungen als Konservierungsmittel in Kosmetika, Anstrichmitteln und Kunstharzen, sowie zur Bekämpfung von Schleim in Papiermühlen eingesetzt werden.

Ein weiter r Vort il d r Verbindung n der Erfindung ist neben .

ihrer breit sp ktral n fungiziden Wirkung ihre s hr geringe

akute Toxizität gegenüber Warmblütern. Ferner erzeugen sie keine Hautreizungen bei den praktisch angewandten Konzentrationen.

Die Verbindungen der Erfindung haben eine fungizide Wirkung sowohl gegenüber Gram-positiven als auch Gram-negativen Bakterien. Ein weiterer Vorteil ist, daß die Verbindungen der Erfindung farblos oder nahezu farblos sind. Die Verbindungen können daher für Zwecke verwendet werden, bei denen gefärbte Verbindungen nicht eingesetzt werden können.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können den zu schützenden Stoffen, beispielsweise Faserprodukten, insbesondere Mischgarnen aus Cellulose oder Viskose, Massen, die synthetische Kunstharze, wie Polyamide oder Polyvinylchlorid enthalten, Casein enthaltenden Anstrichmitteln, anorganischen oder organischen Pigmenten, Verdickungsmitteln aus Stärke oder Cellulosederivaten, Ölen, Polyvinylalkohol enthaltenden Massen zur Knitterfestausrüstung von Geweben, Kosmetika, wie Seifen oder Crem n, Salben, Pulvern oder Zahnpulvern, einverleibt werden. Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können auch in Form eines Aerosols, einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel zum Imprägnieren von Holz und als Emulsionen eingesetzt werden. Ferner können die Verbindungen in Form wäßriger Suspensionen zum Schutz leicht verderblicher Stoffe, wie Leder und Papier, zusammen mit einem Netz- oder Dispergiermittel eingesetzt werden. Vorzugsweise werden die Verbindungen der allgemeinen Formel I zur Desinfektion von gewaschenen Produkten und zum Schutz

der Produkte gegen Mikroorganism n verwendet. Zu diesem Zweck w rden die Verbindungen der allgemeinen Formel I in Form flüssiger Präparate mit einem Wirkstoffgehalt von 0,1 bis 500 ppm verwendet. Konzentrationen außerhalb dieses Bereiches können jedoch ebenfalls angewandt werden.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind in den meisten organischen, hydrophilen und hydrophoben Lösungsmitteln löslich. Beispiele für diese Lösungsmittel sind Benzol, Xylol, Diäthyläther, Dioxan, Aceton, Methylisobutylketon, Cyclohexanon, Isophoron, Chloroform, Trichloräthan, Äthylenglykolmonomethyläther, Äthylenglykolmonoäthyläther, Äthylenglykolmonobutyläther, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Acetonitril und Methylnaphthalin,

In der Praxis können die Verbindungen der allgemeinen Formel I entweder allein oder zusammen mit Trägerstoffen und/oder Verdünnungsmitteln und/oder Hilfsstoffen, beispielsweise in Form von Stäubemitteln, benetzbaren Pulvern, emulgierbaren Konzentraten, Granulaten, Ölspritzmitteln, Aerosolpräparaten und Räuchermitteln eingesetzt werden.

Die Trägerstoffe können fest, flüssig oder gasförmig sein. Beispiele für feste Trägerstoffe sind Ton, Talcum, Diatomeenerde,
Bentonit, Kaolin, Terra alba und Vermiculit. Beispiele für flüssige Trägerstoffe sind Wasser, Alkohol, Ketone, Benzol, Xylol,
Toluol, Naphtha, Petroläth r und Kerosin. Beispiele für gasförmige Trägerstoffe sind die Fluorkohlenstoffe und Chlorkohlen-

stoffe, verflüssigtes Erdgas, Methylchlorid, Vinylchlorid, Dimethyläther, Stickstoff und Kohlendioxid. Diese Präparate können durch Spritzen, Verstäuben oder Injizieren in Form einer wäßrigen Lösung oder unverdünnt verwendet werden.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können auch zusammen mit anderen Chemikalien verwendet werden, beispielsweise mit Blasticidin-S, Kasugamycin, Polyoxin, Validamycin, Cellocidin, 3-[2-(3,5-Dimethy1-2-oxocyclohexy1)-2-hydroxyäthy1]glutarimid, Streptomycin, Griseofulvin, Pentachlornitrobenzol, Pentachlorphenol, Hexachlorbenzol, Trichlornitromethan, 1,1,1-Trichlor-2-nitroäthan, Dichlordinitromethan, Trichlornitroäthylen, 1,1,2,2-Tetrachlornitroäthan, Methylen-bis-thiocyanat, 2,6-Dichlor-4-nitroanilin, Zink-äthylen-bis-dithiocarbamat, Zink-dimethyldithiocarbamat, Mangan(II)-äthylen-bis-dithiocarbamat, Bis-(dimethylthiocarbamoyl)-disulfid, 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalonitril, 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon, Tetrachlorp-benzochinon, p-Dimethylaminobenzol-diazo-natriumsulfonat, 2-(1-Methylheptyl)-4,6-dinitrophenyl-crotonat, 2-Heptadecylimidazolin-acetat, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-S-triazin, Dodecylguanidin-acetat, 6-Methyl-2,3-chinoxalin-dithiol-cyclisches S,S-dithiocarbonat, 2,3-Chinoxalin-dithiol-cyclisches S, S-dithiocarbonat, N-Trichlormethylthio-4-cyclohexen-1, 2-dicarboximid, N-(1,1,2,2-Tetrachlorathylthio)-4-cyclohexen-1,2dicarboximid, N-(Dichlorfluormethylthio)-N-(dimethylsulfamoyl)anilin, 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, 1,2-Bis-(3-athoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, 2-Amino-1,3,4thiadiazol, 2-Amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazol, o-Phenylphenol,

N-(3',5'-Dichl rphenyl)-maleimid, N-(3',5'-Dichlorphenyl)succinimid, N-(3',5'-Dichlorpheny1)-itaconimid, 3-(3',5'-Dichlorphenyl)-5,5-dim thyloxazolin-2,4-dion, 2,3-Dihydro-5carboxanilid-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2,3-Dihydro-5-carboxanilid-6-methyl-1,4-oxathiin, 1-(N-n-Butylcarbamoyl)-2-methoxycarbonylaminobenzimidazol, 0,0-Diisopropyl-S-benzylthiophosphat, 0-Athyl-S,S-diphenyldithiophosphat, 0-Butyl-Sbenzyl-S-äthyldithiophosphat, 0-Äthyl-0-phenyl-0-(2,4,5-trichlorphenyl)-phosphate, 0,0-Dimethyl-0-(3-methyl-4-nitrophenyl)-thiophosphat, S-[1,2-Bis-(äthoxycarbonyl)-äthyl]-0,0dimethyl-dithiophosphat, 0,0-Dimethyl-S-(N-methylcarbamoylmethyl)-dithiophosphat, 0,0-Diäthyl-0-(2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidyl)-thiophosphat, 3,4-Dimethylphenyl-N-methylcarbamat, Eisenmethanarsonat, Ammoniumeisenmethanarsonat, 2-Chlor-4,6-bis-(äthylamino)-S-triazin, 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und ihre Salze und Ester, 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure und ihre Salze und Ester, 2,4,6-Trichlorphenyl-4'-nitrophenyläther, Natrium-pentachlorphenolat, N-(3,4-Dichlorphenyl)propionamid, 3-(3',4'-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff, α, α, α-Trifluor-2, 6-dinitro-N, N-di-n-propyl-p-toluidin, 2-Chlor-2', 6'-diathyl-N-(methoxymethyl)-acetamid, 1-Naphthyl-N-methylcarbamat, Methyl-N-(3,4-dichlorphenyl)-carbamat, 4-Chlorbenzyl-N, N-dimethylthiocarbamat, N, N-Diallyl-2-chloracetamid, O-Äthyl-O-(3-methyl-6-nitrophenyl)-N-sek.-butylphosphorthioamidat, S-n-Butyl-S-(p-tert.-butylbenzyl)-N-(3-pyridyl)-imidothiocarbonat, S-n-Heptyl-S'-(p-tert.-butylbenzyl)-N-(3-pyridyl)imidodithiocarbonat, 5-Xthoxy-3-trichlormethyl-1,2,4-thiadiazol und 3-Hydroxy-5-methylisoxazol.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können auch im Gemisch miteinander sowie in Kombination mit anderen landwirtschaftlichen Chemikalien, wie Fungiziden, Nematoziden und Akariziden oder mit Düngemitteln verwendet werden.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können in reiner Form und in Abwesenheit irgendwelcher anderer Zusätze verwendet werden. Ferner können sie zusammen mit anderen inerten Bestandteilen, wie Trägern, beispielsweise in Form von Lösungen in organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden. Die zu behandelnden Materialien und Stoffe können mit den Verbindungen der allgemeinen Formel I beschichtet, vermischt oder imprägniert werden.

Die Beispiele erläutern die Erfindung. Teile, Prozentangaben und Mengenverhältnisse beziehen sich auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

10,4 g Natriumhydrogensulfit werden in 50 ml einer 6prozentigen tropfenweise wäßrigen Formaldehydlösung gelöst. Die erhaltene Lösung wird in einen 200 ml fassenden Vierhalskolben innerhalb 1 Stunde unter Rühren und bei einer Temperatur von 10°C zu 5,6 g Allylamin gegeben. Danach wird das Gemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur (etwa 20 bis 30°C) gerührt. Hierauf wird eine Lösung von 6,5 g Kaliumcyanid in 50 ml Wasser innerhalb 1 Stunde bei Raumtemperatur eingetropft. Nach weiterem 1-stündigem Rühren wird die Lösung stehen gelassen. Die sich abscheidende Ölschicht wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrock-

2442239

net und unt r vermindert m Druck destilliert. Ausbeute 8,6 g N-Allylglycinonitril vom Kp. 75 bis 76° C/20 Torr; $n_{\rm D}^{25,0}$ 1,4489.

Beispiel 2

In einem Vierhalskolben werden 1 Mol Natriumhydrogensulfit und 300 ml Wasser vorgelegt. Das Gemisch wird unter Rühren langsam mit 1 Mol Acetaldehyd versetzt. Nach weiterem 30minütigem Rühren werden langsam 1,1 Mol n-Decylamin zugegeben, und das Gemisch wird weitere 30 Minuten gerührt. Sodann werden unter Rühren 330 ml einer wäßrigen Lösung eingetropft, die 1 Mol Kaliumcyanit enthält. Nach 1stündigem Rühren wird die Lösung stehen gelassen. Die abgetrennte obere Schicht wird zweimal mit 200 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren wird aus dem Filtrat überschüssiges n-Decylamin unter vermindertem Druck abdestilliert. Es hinterbleibt in 95prozentiger Ausbeute N-n-Decyl-α-methylglycinonitril; $n_{\rm D}^{27}$ 1,4452.

Beispiel 3

In einem 100 ml fassenden Vierhalskolben werden 4,8 g N-Allyl-glycinonitril, 5,6 g Triäthylamin und 50 ml Toluol vorgelegt. In das Gemisch werden bei Raumtemperatur unter Rühren 7,1 g 4-Chlorbutyrylchlorid eingetropft. Nach 1stündigem Rühren bei 60°C wird die Lösung abgekühlt und nacheinander mit Wasser, 5-prozentiger Natronlauge und 5prozentiger Salzsäure gewaschen. Danach wird die Toluollösung über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird unter vermindert m Druck destilliert. Ausbeute 9,4 g 4-Chlor-N-cyan-methyl-N-allylbutyrylamid vom Kp. 145 bis 148°C/2 Torr;

 n_D^{23} 1,4952.

Beispiel 4

In einem 100 ml fassenden Vierhalskolben werden 7,0 g (0,04 Mol) p-Chlorbenzoylchlorid und 50 ml Toluol vorgelegt. Sodann wird die Lösung bei Raumtemperatur unter Rühren mit 4,3 g (0,04 Mol) N-Allylglycinonitril und 3,8 g (0,048 Mol) Pyridin versetzt. Nach 1stündigem Rühren wird die Lösung nacheinander mit Wasser, 5prozentiger Natronlauge und 5prozentiger Salzsäure sowie Wasser gewaschen. Die Toluollösung wird über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Es hinterbleiben 9,26 g eines kristallinen Produkts, das aus ein m Gemisch von Diisopropyläther und n-Hexan umkristallisiert wird. Ausbeute 8,0 g reines N-Allyl-N-p-chlorbenzoylglycinonitril vom F. 82 bis 83°C.

Präparatebeispiele

1. Stäubemittel

Jeweils 3 Teile der Verbindungen (1) und (43) sowie 97 Teile Ton werden miteinander vermischt. Es werden 2 Stäubemittel mit jeweils 3 Prozent Wirkstoffgehalt erhalten. Die Stäubemittel können als solche oder durch Einarbeiten in den Boden verwendet werden.

2. Stäubemittel

Jeweils 4 Teile der Verbindungen (3) und (45) und 96 Teile Talcum werden miteinander vermischt. Es werd n 2 Stäubemittel

erhalten, die jew ils 4 Prozent des Wirkstoffs enthalten.

Dies Stäubemittel können als solche oder als Beizmittel verwendet werden.

3. Benetzbares Pulver

Jeweils 50 Teile der Verbindungen (4) und (51), 5 Teile eines Calciumalkylbenzolsulfonats als Netzmittel und 45 Teile Diatomeenerde werden gründlich miteinander vermischt. Es werden benetzbare Pulver mit 50 Prozent Wirkstoffgehalt erhalten. Diese Präparate können in Form einer verdünnten wäßrigen Lösung oder unverdünnt zum Spritzen oder Tränken verwendet werden.

4. Emulgierbares Konzentrat

Jeweils 50 Teile der Verbindungen (1) und (48), 35 Teile Xylol und 15 Teile eines Polyoxyäthylenphenylphenol-Addukts werden gründlich miteinander vermischt. Es werden 2 emulgierbare Konzentrate mit jeweils 50 Prozent Wirkstoffgehalt erhalten. Die Präparate können in Form wäßriger verdünnter Lösungen verspritzt werden.

5. Granulate

Jeweils 5 Teile der Verbindungen (5) und (50), 93,5 Teile Ton und 1,5 Teile Gosenol werden gründlich mit Wasser verknetet, granuliert und getrocknet. Es werden Granulate mit jeweils 5 Prozent Wirkstoffgehalt erhalten. Diese Granulate können unmittelbar verwendet werden.

6. Ölspritzmittel

Jeweils 0,5 Teile der Verbindungen (2) und (49) werden mit 99,5 Teilen Kerosin zu Ölspritzmitteln vermischt, die jew ils 0,5 Prozent Wirkstoff enthalten. Diese Ölspritzmittel können als solche verspritzt oder injiziert werden.

7. Stäubemittel

Jeweils 2 Teile der Verbindungen (7), (11), (15), (21), (23) und (29) sowie 98 Teile Ton werden gründlich miteinander vermischt. Es werden 6 Stäubemittel mit jeweils 2 Prozent Wirkstoffgehalt erhalten. Diese Stäubemittel können als solche eingesetzt werden.

8. Benetzbares Pulver

Jeweils 50 Teile der Verbindungen (14) und (36), 5 Teile eines Alkylbenzolsulfonats als Netzmittel und 45 Teile Diatomeenerde werden gründlich miteinander vermischt. Es werden 3 benetzbare Pulver mit jeweils 50 Prozent Wirkstoffgehalt erhalten. Diese Pulver können in Form wäßriger verdünnter Lösungen verspritzt werden.

9. Emulgierbares Konzentrat

Jeweils 50 Teile der Verbindungen (13), (18) und (42), 35 Tei-. 1e Xylol und 15 Teile eines Polyoxyäthylenphenylphenol-Addukts werden gründlich miteinander vermischt. Es werden 3 emulgier-bare Konzentrate mit jeweils 50 Prozent Wirkstoffgehalt erhalten. Diese Präparate können in Form verdünnter wäßriger Lösungen verspritzt werden.

10. Granulate

Jeweils 5 Teile der Verbindungen (8), (16) und (24), 90 Teile le Quarzmehl, 4,95 Teile Cacliumligninsulfonat und 0,05 Teile Natriumalkylbenzolsulfonat werden gründlich miteinander vermischt, mit Wasser gründlich verknetet, granuliert und getrocknet. Es werden 3 Granulate mit jeweils 5 Prozent Wirkstoffgehalt erhalten. Diese Granulate können als solche oder zusammen mit Wasser eingesetzt oder in den Boden eingearbeitet werden.

11. Ölspritzmittel

Jeweils 0,5 Teile der Verbindungen (17) und (26) werden mit 99,5 Teilen Kerosin vermischt. Es werden 2 Ölspritzmittel erhalten, die jeweils 0,5 Prozent Wirkstoff enthalten. Die Ölspritzmittel können verspritzt, injiziert oder in Form eines Aerosols vernebelt werden.

Die biologische Aktivität der Verbindungen der allgemeinen Formel I wird in den nachstehenden Versuchsbeispielen erläutert.

Versuchsbeispiel 1

Vorbeugende Behandlung gegen den Erreger des Vergilbens von japanischem Rettich (Fusarium oxysporum f. raphani)

Eine Kunststoffwanne mit einer Oberfläche von 0,1 m² wird mit Gartenerde gefüllt. Sodann wird die Gartenerde mit Erde, die mit Fusarium oxysporum f. raphani infiziert ist, in einer Tiefe bis zu 5 cm vermischt. 50 Rettichsamen der Sorte Wase-40 nichi w rden auf der Oberfläch ausgesät und mit Gartenerde bedeckt. Sodann wird eine wäßrige Lösung eines emulgierbaren

2442239

Konzentrats der zu untersuchenden Verbindung in iner Menge von 300 ml pro Behälter aufgebracht. Der Krankheitsb fall wird nach 1monatiger Züchtung im Gewächshaus untersucht und der Prozentsatz der gesunden Sämlinge nach folgender Gleichung berechnet:

Prozentsatz gesunde
Sämlinge

Zahl der gesunden Sämlinge pro
behandelte Fläche

Zahl der Keimungen in unbehandelter und nicht infizierter Fläche

Die Ergebnisse sind in den Tabellen II bis VI zusammengefaßt.

Tabelle II

Testverbindung		Konzentration,	Prozentsatz, gesunde Säm- linge	Phyto- toxizität
(1)		200	100.0	
(2)		200	89.3	
(3)		200	98.0	
(4)		200	92.7	
(5)		200	96.7	
CH ₃ H NH-CH-CN	(1)	500	22.0	
CH ₃ -CH ₂ CH ₂ NHCHCN CONHC ₄ H ₉ (n)	(2)	500	16.0	
N.	(3)	500	86.7	
infizierte und unbehand	delte		0.0	
nichtinfizierte und und delte Fläche	oehan-		100.0	

Anmerkungen:

- (1) Helv. Chim. Acta, Bd. 44 (1961), S. 1237
- (2) US-PS 3 174 975
- (3) Benomyl; vgl. R. Wegler, Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Springer Verlag 1970, Bd. 2, S. 117
- -- nicht phytotoxisch
- +' phyt toxisch

509811/1197

Tabelle III

Testverbindung	Konzentration,	Prozentsatz, gesunde Säm- linge	Phyto- toxizität
. (6)	. 200	86.7	
(7)	200	100.0	·.
(8)	200	94.7	
(9)	200	100.0	***
(10)	200	91.3	
(11)	200	100.0	
(12)	200	100.0	
(13)	200	96.7	·
CH ₃ (1)	500	73.3	
H - HICHCH		,	
$ \begin{pmatrix} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \end{pmatrix} $ $ \begin{pmatrix} \text$	500	65.3	
COMIC ₄ H ₉ (n) (3)	500	76.7	
NHCOOCH 3			
infizierte und unbehandelt	e	0.0	
nichtinfizierte und unbeha delte Fläche	n	100.0	

- (1) Helv. Chim. Acta, Bd. 44 (1961), S. 1237
- (2) Monatsh., Bd. 93 (1961), S. 469
- (3) Benomy1
- -- nicht phytotoxisch
- + phytotoxisch

Tabelle IV

T stverbindung	Konzentration, ppm	Proz ntsatz, gesund Säm- linge	Phyto- toxizität
. (14)	200	86.7	
(15)	200	92.7	
(16)	200	88.0	
(17)	200	93.3	
(18)	200	96.3	den deu
(19)	200	89.4	
(20)	200	98.0	
(21)	200	86.7	
(22)	200	92.7	, -
-CH ₂ CH ₂ NHCHCN CH ₃ CH ₃	(1) 500	22.0	-
CONHC 4H 9 (n) NHCOOCH 3	(2) 500	88.0	
infizierte und unbehande. Fläche	lte	0.0	
nichtinfizierte und unbel 1 lte Fläche	han	100.0	

- (1) US-PS 3 202 674
- (2) Benomy1
- -- nicht phytotoxisch
- + phytotoxisch

Tabelle V

		<u> </u>
Konzentration, ppm	Prozentsatz, gesunde Säm- linge	Phyto- toxizität
500	100.0	
500	89.3	· •••
500	86.7	
500	94.7	
500	92.7	••••
500	88.0	
500	93.3	des see
500	88.0	 , '
500	96.7	
500	91.3	
500	89.4	
500	96.7	•••
500	98.0	***
500	99.3	
(1) 500	16.7	+
•		
		•
(2) 500 ·	22.0	+
		•
(3) . 500	83.4	
	•	
lte	0.0	
nan	100.0	
	500 500 500 500 500 500 500 500 500 500	ppm gesunde Sam-linge 500 100.0 500 89.3 500 86.7 500 94.7 500 92.7 500 88.0 500 93.3 500 88.0 500 96.7 500 91.3 500 89.4 500 96.7 500 98.0 500 99.3 (1) 500 16.7 (2) 500 22.0 (3) 500 83.4

509811/1197

- (1)(2) Japan. Patentveröff ntlichung Nr. 1433/1971
 - (3) B nomy1
 - -- nicht phytotoxisch
 - + phytotoxisch

Tabelle VI

Testverbindung	Konzentration, ppm	Prozentsatz, gesunde Säm- linge	Phyto- toxizität
(43)	200	92.7	
(44)	200	98.0	· *
(45)	200	99.3	
(46)	200	99.3	G TON-
(47)	200	96.7	
(48)	200	93.3	
(49)	200	93.3	·
(50)	200 .	94.7	
(51)	200	96.7	·
(52)	. 200	92.7	
(53)	200	91.3	
C ₆ H ₅ (1	500	8.0	<u></u>
CL-CH2CON-CH-CN CH3			
C4H9(n) (2 CH3-CON-CH-CN C2H5	. 500	16.0	
CONHC4H9(n) (3) NHCOOCH3	500	77.3	
infizierte und unbehandel Fläche	.te	0.0	
nichtinfizierte und unbeh delte Fläche	uan	100.0	

Anmerkungen:
(1) US-PS 3 247 206
(2) Acta Pol. Pharm., Bd. 27(1) (1970), S. 17 (1) (2) (3)

Benomy1

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Verbindungen der Erfindung eine w sentlich höhere protektiv Wirkung aufweisen als bekannte Verbindungen ähnlicher Struktur und das bekannte Fungizidbenomyl.

Versuchsbeispiel 2
Protektive Wirkung gegen Blattfleckenkrankheit des Reises
(Piricularia oryzae)

Reispflanzen der Sorte Kinki Nr. 33 werden in Blumentöpfen mit einem Durchmesser von 9 cm bis zum 4blättrigen Stadium gezogen. Sodann werden sie mit einer wäßrigen Lösung eines emulgierbaren Konzentrats der zu untersuchenden Verbindung in einer Menge von 10 ml pro Blumentopf gespritzt. Einen Tag später wird auf die Reispflanzen eine Sporensuspension von Piricularia oryzae aufgesprüht. 5 Tage später wird die Zahl der Flecken auf den Blättern bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen VII bis XI zusammengefaßt.

Tabelle VII

Testverbindung	Konzentration, ppm	Zahl der Flecken pro Blatt	Phyto- toxizität
(1)	500	6.5	<u>.</u>
(2)	500	3.2	·
(3)	500	10.8	
(4)	500	5.1	
_ (5)	500	7.2	
CH 3 (500	82.4	
CH ₃ (CH ₂ CH ₂ NHCHCN	2) 500	78.2	
infizierte und unbehande Fläche	Lte	92.6	

- (1) Helv. Chim. Acta, Bd. 44 (1961), S. 1237
- (2) US-PS 3 174 975
- -- nicht phytotoxisch
- + phytotoxisch

Tabelle VIII

Testverbindung		ntration,	Zahl der Fl cken pro Blatt	Phyto- toxizität
(6)		500	4.2	
(7)		. 500	8.3	
(8)		500	2.1	
(9)		500	7.3	
(10)	-	500	12.8	-
(11)		500	5.7	dan gala .
(12)		500	10.5	
(13)		500	3.8	
CH ₃ (CH ₃ CH) ₂ -N-CH-CN	(1)	500	53.3	•
CH3CH2CH2CH2NHCH2CN	(2)	500	60.9	
infizierte und unbeh Fläche	andelte		62.7	60-100

- (1) Monatsh., Bd. 93 (1962), S. 469
- (2) J. Sci. Ind. Research, Bd. 17B (1958), S. 11
- -- nicht phytotoxisch
- + phytotoxisch

Tabelle IX

Testverbindung	Konzentration, ppm	Zahl der Flecken pro Blatt	Phyto- toxizität
(14)	500	2.3	
(15)	500	1.6	
(16)	. 500	4.2	
(17)	500	0.5	
(18)	500	3.2	
(19)	500	2.6	
(20)	500	2.1	
(21)	500	6.5	
(22)	500	1.6	
CH ₂ CH ₂ THCH-CN CH ₂ CH ₃ CH ₃	500	67.2	
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CN (2)	500	70.5	
infizierte und unbehandelt Fläche	e	72.8	

- (1) US-PS 3 202 674
- (2) J. Sci. Ind. Research, Bd. 17B (1958), S. 11
- -- nicht phytotoxisch
- + phytotoxisch

Tabelle X

Testverbindung	Konzentration, ppm	Zahl der Flecken, pro Blatt	Phyto- toxizität
(23)	500	2.3	
(24)	500	4.6	,
(25)	500	18.4	
(26)	500	8.7	
(27)	500	10.6	
(28)	500	15.7	
(29)	500	6.3 ·	
(30)	500	15.7	
(31)	500	6.1	
(32)	500	10.6	
(33)	500	12.3	
(34)	- 500	7.7	
(35)	500	5.6	
(36)	500	9.2	
CH ₂ CN (1	. 500	50.3	+
CCH ₂ CL			
. CL		an .	
CR-CH ₂ CN (2	500	42.8	+
II • • • • • • • • • • • • • • • • • •	•	•	
infizierte und unbehandel Fläche	te	58.2	-

Anmerkungen: (1),(2) Jap Japanische Patentveröffentlichung Nr. 1433/1971

nicht phytotoxisch phyt toxisch

Tabelle XI

Testverbin	dung Kor	nzentration, ppm	Zahl der Flecken, pro Blatt	Phyto- toxizität
(43)		500	5.7	
(44)	·	500	4.2	
(45)		500	4.8	
(46)		500	3.5	
(47)		500	1.4	
(48)		500	1.9	
(49)		500	2.3	
(50)		500· '	2.1	
(51)		, 500	2.7	
(52)	·	500	1.8	
(53)	-	500	4.3	
C ₆ H ₅	(1)	500	78.1	
CL-CH ₂ CON-CH-CN CH ₃			·	
infizierte und i Fläche	unbehandelte :		80.8	

- (1) US-PS 3 247 206
- -- nicht phytotoxisch
- + phytotoxisch

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Verbindungen der Erfindung ine höhere protektiv Wirkung besitzen als die Vergleichsverbindungen.

Versuchsbeispiel 3
Protektive Wirkung bei Gurkenmehltau (Sphaerotheca fuliginea)

Gurkenpflanzen der Sorte Kaga Aonaga-fushinari werden in Blumentöpfen mit einem Durchmesser von 9 cm bis zum Beginn des ersten echten Blattstadiums gezogen. Sodann wird das Blatt abgezwickt, und auf das Cotyledon wird eine wäßrige Lösung eines benetzbaren Pulvers der zu untersuchenden Verbindung in einer Menge von 10 ml pro Blumentopf aufgespritzt. Einen Tag spätor wird das Blatt mit einer Sporensuspension von Sphaerothica fuliginea gespritzt. Nach 14 Tagen wird der Krankheitsbefall untersucht. Sodann wird der Anteil der infizierten Blattfläche, bezogen auf die gesamte Blattfläche, berechnet, und die Ergebnisse werden folgendermaßen bewertet:

Krankheitszahl	Krankheitsbefall, infizierte Blattfläche,
О	keine Kolonien
1	weniger als 2
2	weniger als 30
3	weniger als 60
4	weniger als 95
5 .	über 95
	•

Sodann wird die Zahl der Blätter, die dr jeweiligen Krankheitszahl entspricht, bestimmt und der Krankheitsb fall nach folgender Gleichung berechnet:

 $Krankheitsbefall = \frac{(\Sigma Krankheitszahl x Zahl der Blätter)}{5 x Gesamtzahl der Blätter} x 100$

Die Ergebnisse sind in den Tabellen XII bis XVI zusammenge-faßt.

Tabelle XII

T stverbindung	Konzentrati n,	Krankheits- befall	Phyto- toxizität
(1)	200	1.7	
(2)	. 200	8.3	
(3)	200	5.0	
(4)	200	11.7	
(5)	200	13.3	
CH 3 (1) 200	88.3	
CH ₃ (2) CH ₂ CH ₂ NHCHCN	2) 200	96.7	
infizierte und unbehandel Fläche	tte	. 100.0	·

- (1) Helv. Chim. Acta, Bd. 44 (1961), S. 1237
- (2) US-PS 3 174 975
- -- nicht phytotoxisch
- + phytotoxisch

Tabelle XIII

Testverbindung	Kor	nzentration, ppm	Krankheits- befall	Phyto- toxizität
(6)		500	11.7	
(7)		500	8.3	 ,
(8)		500	3.3	
(9)		500	25.0	
(10)		500	5.0	
(11)		500	13.3	
(12)		500	11.7	
(13)		500	3.3	
CH ₃ (CH ₃ CH) ₂ N-CH-CN	(1)	500	81.7	
CH 5 CH 2 CH 2 CH 2 NH CH 2 CN	(2)	500	88.3	
infizierte und unbehand Fläche	lelte		100.0	

- (1) Monatsh., Bd. 93 (1958), S. 469
- (2) J. Sci. Ind. Research, Bd. 17B (1958), S. 11
- -- nicht phytotoxisch
- + phytotoxisch

Tabelle XIV

T stverbindung	Konzentration, ppm	Krankheits- befall	Phyto- toxizität
(14)	500	25.0	200 -00
(15)	. 500	5.0	 ,
(16)	500	11.7	
(17)	500	3.3	
• (18)	500	8.3	
(19)	500	11.7	
(20)	500	13.3	
(21)	500	5.0	
(22)	500	8.3	
CH CH 3	1) 500	81.7	
CH; infizierte und unbehande Fläche	elte	100.0	

- (1) US-PS 3 202 674
- -- nicht phytotoxisch
- + phytotoxisch

Tabelle XV

Testverbindung	Konzentration, ppm	Krankheits- befall	Phyto- toxizität
(23)	500	1.7	
(24)	500	11.7	Onesa ·
(25)	500	25.0	Qian Qian
(26)	500	5.0	
(27)	500	3.3	**** ·
(28)	500	16.7	
(29)	500	13.3	-
(30)	500 .	16.7	
(31)	500	8.3	
(32)	500	11.7	
(33)	500	13.3	
(34)	500	5.0	
(35)	500	3.3	Quir que
(36)	- 500 ·	5.0	
CH ₂ CN	(1) 500	96.7	+
CCH ₂ CL			•
Ö			
cl			
CE-N CH2CN	(2) 500	81.7	+
CCCL ₃			
ő	•	•	
infizierte und unbehande Fläche	lte	100.0	

(1), (2) Japanische Patentveröffentlichung Nr. 1433/1971

-- nicht phytotoxisch

+ phytotoxisch

Tabelle XVI

Testverbindung	Коз	nzentration, ppm	Krankheits- befall	Phyto- toxizität
(43)		250	3.3	
. (44)	•	250	1.7	
(45)		250	1.7	
(46)		250	5.0	
(47)		250	8.3	
(48)		250	11.7	
(49)		250	8.3	
(50)		250	5.0	·
(51)		250	1.7	
(52)		250	3.3	
(53)		250	5.0	-
C ₆ H ₅	(1)	250	96.7	
CL-CH ₂ CON-CH-CN CH ₃				
infizierte und unbehand Fläche	delte		100.0	

- (1) US-PS 3 247 206
- -- nicht phytotoxisch
- + phytotoxisch

Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß die Verbindungen der Erfindung eine wesentlich höhere protektive Wirkung besitz n als die Vergleichsverbindungen.

Versuchsbeispiel 4

Protektive Wirkung gegen den Erreger der Schwarzfleckenkrankheit bei Birnen (Alternaria kikuchiana)

Eine wäßrige Lösung eines benetzbaren Pulvers der zu untersuchenden Verbindung wird auf die Blattknospen von Birnen der Sorte 20-Seiki in einer Menge von 30 mg pro Knospe gespritzt. Einen Tag später werden die neuen Blätter abgezwickt, mit Sporen von Alternaria kikuchiana infiziert und in einem Gewächshaus inkubiert. Nach 7 weiteren Tagen wird der Krankheitsbefall untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabellen XVII bis XXI zusammengefaßt.

Tab 11e XVII

Testverbindung		entration,	Zahl der Flecken pro Blatt	Phyto- toxizität
(1)		500	2.7	
(2)		500	5.6	
(3)		500	1.2	-
(4)		500	8.8	
(5)		500	7.6	
CH ₃	(1)	500	54.3	
CH ₃ -CH ₂ CH ₂ NHCHCN	(2)	500	62.5	
infizierte und unbehand Fläche	delte	****	78.2	

- (1) Helv. Chim. Acta, Bd. 44 (1961), S. 1237
- (2) US-PS 3 174 975
- -- nicht phytotoxisch
- + phytotoxisch

Tabelle XVIII

Testverbindung	Кс	nzentration,	Zahl der Flecken pro Blatt	Phyto- toxizität
(6)		500	5.6	
(7)		500	10.3	
(8)	•	500	8.2	
(9)		500	1.6	
(10)		500	2.3	
(11)		500	8.9	
(12)		500	10.6	
(13)		500	3.7	
CH ₃ CH ₃ CH ₂ N-CH-CN	(1)	500	40.3	
CH 3 CH 2 CH 2 CH 2 NH CH 2 CN	(2)	500	39.4	
infizierte und unbel Fläche	andelte		43.5	

- (1) Monatsh., Bd. 93 (1962), S. 469
- (2) J. Sci. Ind. Research, Bd. 17B (1958), S. 11
- -- nicht phytotoxisch
- + phytotoxisch

Tabelle XIX

Testverbindung	Konzentration, ppm	Zahl der Flecken pro Blatt	Phyto- toxizität
(14)	500	6.1	
(15)	500	15.0	
(16)	500	3.2	
(17)	500	4.3	
. (18)	500	8.5	diam dana
(19)	500	6.4	**
(20)	500	2. 7	
(21)	500	11.0	
(22)	500	5.0	
-CH2 CH2NHCH-CN		•	•
CH ₃	(1) 500	26.8	
infizierte und unbehan Fläche	delte	38.2	·

- (1) US-PS 3 202 674
- -- nicht phytotoxisch
- + phytotoxisch

Tabelle XX

Testverbindung	Konzentration, ppm	Zahl der Flecken pro Blatt	Phyto- toxizität
(23)	500	1.2	
(24)	500	10.9	
(25)	500	24.7	
(26)	500	8.9	
(27)	500	6.2	
(28)	500	12.8	
(29)	500	16.4	
(30)	500	20.5	
(31)	, 500	7.6	
(32)	500	15.6	
(33)	500	13.7	
(34)	500	8.8	
(35)	500	5.6	
(36)	500	2.7	
CCII ₂ CL	1) 500	81.4	+
0 .			
CL CH ₂ CN			
CCCL ₃	2) 500	73.8	+
Ö	•		
infizierte und unbehandel Fläche	te	84.8	

- (1), (2)Japanische Patentveröffentlichung Nr. 1433/1971 nicht phytotoxisch
 - phytotoxisch

Tab 1le XXI

Testverbindung		ntration,		der Flecken Blatt	Phyto- toxizität
(43)	•	500		3.6	
(44)		500		3.2	
(45)		500	•	1.8	
(46)		500		1.3	
(47)	•	500		1.5	-
(48)		500		4.3	
(49)		500		3.9	
(50)	•	500		6.9	
(51)		• 500		5.5	-
(52)		500	•	2.3	
(53)	•	500	•	2.7	
C ₆ H ₅					
CL-CH ₂ CON-CH-CN	(1)	500	ı	68.1	
infizierte und un Fläche	behande lte	A mon	- ,	71.9	

- (1) US-PS 3 247 206
- -- nicht phytotoxisch
- + phytotoxisch

Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß die Verbindungen dr Erfindung eine höhere protektive Wirkung aufweis n als die Vergleichsverbindungen.

Versuchsbeispiel 5 Protektive Wirkung gegenüber Sclerotinia sclerotiorum bei Bohnen

Bohnen der Sorte Taisho-kintoki werden in Blumentöpfen mit einem Durchmesser von 9 cm bis zum ersten echten Blattstadium gezogen. Sodann werden die Pflanzen in einer Menge von 5 Blumentöpfen pro Fläche in einen Raum verbracht, der mit einer Kunststoffolie dicht abgeschlossen ist. Hierauf wird die zu untersuchende Verbindung in einer Menge von 100 mg pro m³ 15 Stunden verräuchert. Anschließend wird die Kunststoffolie entfernt, und die Blätter werden 17 Stunden nach der Räucherbehandlung mit Sclerotinia sclerotiorum beimpft. Nach 4 Tagen wird der Krankheitsbefall untersucht. Der Anteil der infizierten Blattfläche, bezogen auf die gesamte Blattfläche, wird berechnet, und die Ergebnisse werden folgendermaßen bewertet:

Krankheitszahl	Krankheitsbefall, infizierte Blattfläche,
0	kein Krankheitsbefall
1	geringe Infektion um das Inoculum
2	weniger als 20
3	weniger als 40
4	weniger als 60
5 .	über 60

Hierauf wird die Zahl der Blätter, n_0 bis n_5 , die der Krank-heitszahl entspricht, gezählt, und der Krankheitsbefall nach folgender Gleichung b r chnet:

$$Krankheitsbefall = \frac{0 \times n_0 + 1 \times n_1 + \dots + 5 \times n_5}{5 \times n} \times 100$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle XXII zusammengefaßt.

Tabelle XXII

Testv rbindung	Verw ndete Menge, mg/m3	Krankheits- befall	Phyto- toxizität
(23)	100	3.3	
(24)	100	8.3	-
(25)	100	16.7	****
(26)	100	11.7	
(27)	100	5.0	
(28)	100	6.7	
(29)	100	13.3	_
(30)	100	13.3	
(31)	100	11.7	
(32)	. 100	8.3	
(33)	100	11.7	
(34)	100	3.3	
(35)	100	5.0	
(36)	100	6.7	
CH ₂ CN CCH ₂ CL	(1) 100	88.3	+
CR CH₂ CN	(2) 100	9 5.0	+
0 infizierte und unbehande Fläche	elte	100.0	-

(1), (2) Japan. Patentveröffentlichung Nr. 1433/1971

-- nicht phytotoxisch

+ phytotoxisch

Aus den Ergebniss n ist rsichtlich, daß die Verbindungen der Erfindung ein höhr protektiv Wirkung b sitz n als die V rgleichsverbindungen.

Versuchsbeispiel 6
Protektive Wirkung gegen Schleimbildung in Papiermühlenwasser

10 g der Verbindungen (1) bis (13) und (23) bis (53) werden in j weils 100 ml Wasser gelöst. 5 ml jeder Lösung werden mit 1 l Weißwasser aus einer Papiermühle verdünnt. Jeweils 5 ml der erhaltenen Lösung werden mit 2 l Weißwasser weiter verdünnt. Jeweils 100 ml der erhaltenen Testlösung werden mit 10 g Traubenzucker, 1 g Pepton, 0,05 g Magnesiumsulfat und 0,01 g Calciumchlorid versetzt, durch Erhitzen sterilisiert und mit Bacillus sp. beimpft, der aus dem Schleim einer Papiermühle entnommen wurde. Eine Vermehrung der Bacillen wurde nicht beobachtet, während bei unbehandelten Proben innerhalb 24 Stunden eine kräftige Vermehrung beobachtet wurde.

Aus den Versuchen ist ersichtlich, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel I eine wesentlich höhere fungizide und bakterizide Wirkung besitzen als ihre Homologen.

<u>Patentansprüche</u>

1. Aminonitrile der allgemeinen Formel I

in $\operatorname{der} R_1$ ein Wasserstoffatom oder einen Rest der allgemeinen Formel

bedeutet, wobei R_5 einen gegebenenfalls halogensubstituierten C_{2-20} -Alkylrest oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest der allgemeinen Formel



darstellt, in der X ein Halogenatom, eine Nitrogruppe, einen $^{\rm C}_{1-4}$ -Alkyl- oder $^{\rm C}_{1-4}$ -Alkoxyrest bedeutet und n den Wert O hat oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist und X gleich oder verschieden ist, wenn n eine ganze Zahl von mehr als 1 ist, $^{\rm R}_2$ einen gegebenenfalls halogensubstituierten $^{\rm C}_{2-5}$ -Alkenylrest, einen verzweigtkettigen $^{\rm C}_{3-9}$ -Alkylrest, einen unverzweigten oder verzweigtkettigen $^{\rm C}_{10-20}$ -Alkylrest, einen $^{\rm C}_{2-5}$ -Alkinylrest oder einen $^{\rm C}_{3-5}$ -Cycloalkylrest und $^{\rm R}_3$ und $^{\rm R}_4$ Wasserstoffatome oder $^{\rm C}_{1-4}$ -Alkylreste darstellen.

2. Aminonitrile nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I-a

$$R_3$$
 (I-a) $R_2NH - C - CN$ 50981 R_1 1197

in d r R_2 , R_3 und R_4 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

3. N-Allylglycinonitril der Formel

$$CH_2 = CH - CH_2 - NH - CH_2 - CN$$

$$\begin{array}{c}
\text{CH}_3 - \text{CH}_2 \\
\text{CH}_3 - \text{CH}_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{CH}_3 \\
\text{CH}_3 - \text{CH}_3
\end{array}$$

5. N-Allyl-N-(3'-butyroyl)-glycinonitril der Formel

COCH₂ CH₂ CH₂ CL

CH₂ = CH — CH₂ — N — CH₂ — CN

6. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in an sich bekannter Weise ein Amin der allgemeinen Formel II

$$R_2 - NH_2$$
 (II)

mit einer Carbonylverbindung der allgemeinen Formel III

$$R_3 - CO - R_4 \tag{III}$$

· kondensiert, die entstandene Schiff-Base der allgemeinen Formel IV

$$R_2 - N = C < R_3$$
 (IV)

mit Cyanwasserstoff umsetzt und gegebenenfalls das entstandene Aminonitril der allgemeinen Formel VI

$$\begin{array}{c|c}
R_3 & (VI) \\
R_2NHC & --CN \\
R_4 & ---CN
\end{array}$$

mit einem Säurechlorid der allgemeinen Formel V

$$R_5 - C - CL$$

$$O$$

in Gegenwart eines tertiären Amins kondensiert.

7. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Fungizide.